ANSWER 11 OF 18 HCAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS 1995:668356 HCAPLUS Full-text AN DN 123:145760 TI Inorganic filler-reinforced polycarbonate compositions INIsawa, Kenichi; Itoi, Hideyuki PA Ge Plastics Japan Ltd, Japan Japan Kokai Tokkyo Koho, 6 pp. CODEN: JKXXAF DT Patent LΑ Japanese IC ICM C08L069-00 ICS C08K003-00 C08L069-00, C08L023-00 37-6 (Plastics Manufacture and Processing) FAN.CNT 1 PATENT NO. KIND DATE APPLICATION NO. DATE ______ JP 07102165 PΙ A2 19950418 JP 1993-272922 19931006 GI

Title compns. comprise (A) 40-97 parts polycarbonates comprising I and 2-90 mol% II [R4-5 = halo, hydrocarbyl; B = C(R1)(R2), C(:R3), O, S, SO, SO2; R1-2 = H, hydrocarbyl; R3 = divalent hydrocarbyl; R6 = (halo-containing) C1-10 hydrocarbyl, halo; p, q, n = 0-4], (B) 3-60 parts inorg. fillers (A + B = 100 parts), and (C) 0.05-20 parts polyolefins. Thus, a polycarbonate prepared from bisphenol A 0.22, resorcin 0.22 and di-Ph carbonate 0.44 kmol 90, T 505 (glass fiber) 10, and GML 2420 1.5 parts were melt kneaded, pelletized, and injection molded to give a test piece showing notched Izod impact strength 15.0 kg-cm/cm, 60°-gloss 92, and good appearance.

ST fiber reinforcement polycarbonate polyclefin blend; impact resistance polycarbonate polyclefin blend

IT Carbon fibers; uses

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(A 9000; fiber-reinforced polycarbonate-polyolefin blends with good impact resistance)

IT Glass fibers, uses

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(T 505; fiber-reinforced polycarbonate-polyolefin blends with good impact resistance)

IT Impact-resistant materials

(fiber-reinforced polycarbonate-polyolefin blends with good impact resistance)

IT. Polycarbonates, properties

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(fiber-reinforced polycarbonate-polyolefin blends with good impact resistance)

IT Plastics

RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(fiber-reinforced polycarbonate-polyolefin blends with good impact resistance)

IT Alkenes, properties

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(polymers, fiber-reinforced polycarbonate-polyolefin blends with good impact resistance)

(fiber-reinforced polycarbonate-polyolefin blends with good impact resistance)

IT 25087-34-7, GML 2420 41171-14-6, NUC 6570
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(fiber-reinforced polycarbonate-polyolefin blends with good impact resistance)

庁内整理番号

FΙ

(11)特許出願公開番号

特開平7-102165

(43)公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int.Cl.8

識別記号

技術表示簡所

C08L 69/00 C08K 3/00

LPP

ккн

// (C08L 69/00

23:00)

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 6 頁)

(21)出願番号

特顧平5-272922

(22)出願日

平成5年(1993)10月6日

(71)出願人 390000103

日本ジーイープラスチックス株式会社 東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号

(72)発明者 石和 健一

栃木県真岡市鬼怒ケ丘2-2 日本ジーイ

ープラスチックス株式会社内

(72)発明者 糸井 秀行

栃木県真岡市鬼怒ケ丘2-2 日本ジーイ

ープラスチックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 松井 光夫

(54) 【発明の名称】 ポリカーポネート系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 表面外観が改善された、無機充填材およびボリオレフィン系樹脂を含むボリカーボネート系樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A)下記式(化1)および(化2)で示される構造単位を有し、かつ(化2)の構造単位の量は(化1)および(化2)の構造単位の合計量の2~90 モル%を占めるところの共重合ポリカーボネート 97~40重量部、および(B)無機充填材 3~60重量部を含み、さらに(C)ポリオレフィン系樹脂を(A)*

* および(B)の合計100重量部に対して0.05~2 0重量部含む樹脂組成物。

[4] 1 1

【化2】

 素基である]、-O-、-S-、-SO-または-SO , -であり、R°は炭素数1~10の炭化水素基もしく はそのハロゲン化物またはハロゲン原子であり、p、q およびn はそれぞれ独立して0~4の整数である)

* および次式(化2):

[化2]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)次式(化1):

(化1)

(上記式中、R¹ およびR¹ はそれぞれ独立して、ハロ ゲン原子または一価の炭化水素基であり、Bは-(R1 -) C (-R') - 「CCで、R' およびR'はそれ ぞれ独立して水素原子または1価の炭化水素基であ る]、-C(=R³)- [CCでR³は2価の炭化水 素基である]、一〇一、一S一、一S〇一または一S〇 はそのハロゲン化物またはハロゲン原子であり、p、q およびnはそれぞれ独立して0~4の整数である)で示 される構造単位を有し、かつ前記(化2)の構造単位の 量は(化1)および(化2)の構造単位の合計量の2~ 90モル%を占めるところの共重合ポリカーボネート 97~40重量部、ならびに(B)無機充填材 3~6 0重量部を含み、さらに(C)ポリオレフィン系樹脂を (A) および(B) の合計100重量部に対して0.0 5~20重量部含む樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ポリカーボネート系樹 脂組成物に関し、さらに詳しくは、共重合ポリカーボネ ートを基本樹脂とする、無機充填材で強化された樹脂組 成物に関する。

[0002]

【従来の技術およびその課題】ポリカーボネート系樹脂 はその優れた物性の故にエンジニアリングプラスチック として多用されている。このようなポリカーボネートに ポリエチレンをブレンドすることにより耐衝撃性を改良 40 する技術は、古くから知られている(特公昭40-13663号 公報)。

【0003】また、ポリカーボネートの剛性を向上させ※

※るために、ガラス繊維や炭素繊維などの無機充填材を添 加することも広く行われている。

【0004】しかし、ガラス繊維などの無機充填材で強 化されたポリカーボネートに、ポリエチレンを添加した 場合、耐衝撃性の改良効果は認められるものの、成形品 表面にガラス繊維等が出てくる、いわゆるガラスの浮き 』‐であり、R°は炭素数1~10の炭化水素基もしく 20 が生じ、白色の目立つ表面となるので、外観が悪いとい う問題があった。

> 【0005】そこで本発明は、表面外観が改善された、 無機充填材およびポリオレフィン系樹脂を含むポリカー ボネート系樹脂組成物を提供することを目的とする。 [0006]

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、ボ リカーボネート系樹脂として、特定の共重合ポリカーボ ネートを使用し、これに無機充填材およびポリオレフィ ン系樹脂を配合すれば、表面外観が著しく改善され、し 30 かも耐衝撃性にも優れていることを見出し、本発明に到 達した。

【0007】すなわち本発明は、(A)次式(化3): [0008]

[化3]

$$\begin{array}{c|c}
 & (R^4)_p & (R^5)_q \\
 & & O - C \\
 & & O
\end{array}$$

および次式(化4): [0009] 【化4】

$$\begin{bmatrix}
(R^4)_p & (R^5)_q & (R^6)_n \\
0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

(上記式中、R'およびR'はそれぞれ独立して、ハロ

-) C (-R') - [CCで、R' およびR'はそれ ゲン原子または一価の炭化水素基であり、Bは-(R¹ 50 ぞれ独立して水素原子または1価の炭化水素基であ

Copied from 10468575 on 01/24/2006

る]、-C(=R')- [CCでR'は2価の炭化水 素基である]、-O-、-S-、-SO-または-SO , -であり、R⁶ は炭素数1~10の炭化水素基もしく はそのハロゲン化物またはハロゲン原子であり、p、q およびnはそれぞれ独立して0~4の整数である)で示 される構造単位を有し、かつ前記(化4)の構造単位の 量は(化3)および(化4)の構造単位の合計量の2~ 90 モル%を占めるところの共重合ポリカーボネート 97~40重量部、ならびに(B)無機充填材 3~6 (A) および(B) の合計100重量部に対して0.0 5~20重量部含む樹脂組成物を提供する。

【0010】本発明で使用する共重合ポリカーボネート は、上記式(化3)および(化4)で示される構成単位 を有することが必要である。まず、(化3)で示される 構成単位はジフェノール成分およびカーボネート成分よ りなる。ジフェノール成分を導入するために使用できる ジフェノールを次式(化5)に示す。

[0011]

【化5】

上記式中、R'、R'、B、pおよびqは、先に示した のと同義である。

【0012】本発明において有効なジフェノールとして は、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1、 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-30 ヒドロキシフェニル)プロバン(いわゆるビスフェノー ルA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2、 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒ ドロキシフェニル)フェニルメタン、2.2-ビス(4-ヒド ロキシ-1- メチルフェニル) プロパン、1,1-ビス (4-ヒ ドロキシ-t- ブチルフェニル) プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3- ブロモフェニル) プロパンなどのビス (ヒドロキシアリール) アルカン類;1,1-ビス(4-ヒド ロキシフェニル) シクロペンタン、1,1-ビス (4-ヒドロ キシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシ 40 アリール)シクロアルカン類;4,4'-ジヒドロキシジフ ェニルエーテル、4,4'- ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフ ェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル 類;4,4'- ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなど のジヒドロキシジアリールスルフィド類: 4.4'- ジヒド ロキシジフェニルスルホキシド、4.4'- ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロ キシジアリールスルホキシド類: 4.4'- ジヒドロキシジ フェニルスルホン、4,4'- ジヒドロキシ-3,3'-ジメチル 50 性等が得られない。

ジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスル ホン類などが挙げられるが、これらに限定されない。こ れらを1種または2種以上組合せて使用することができ る。これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフ ェニル) プロパンが好ましい。

【0013】またカーボネート成分を導入するための前 駆物質としては、例えばジフェニルカーボネート、ジト リールカーボネート、ビス (クロロフェニル) カーボネ ート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネー ①重量部を含み、さらに(C)ポリオレフィン系樹脂を 10 ト、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボ ネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネー ト、ジシクロヘキシルカーボネートなどの炭酸ジエステ ル、およびホスゲンなどのハロゲン化カルボニル化合物 等が挙げられる。これらを1種または2種以上組合せて 使用することができる。特にジフェニルカーボネートが 好ましい。

> 【0014】次に、上記式(化4)で示される構造単位 は、ジフェノール成分、レゾルシンおよび/または置換 レゾルシン成分ならびにカーボネート成分から成る。ジ 20 フェノール成分の導入については、上記したのと同様の ジフェノールを使用できる。またカーボネート成分とし ては、上記した炭酸ジェステルまたはホスゲンを使用で きる。レゾルシンおよび/または置換レゾルシン成分の 導入のためには、次式(化6):

[0015] 【化6】

(ここで、R° およびnは上記と同義である)で示され る化合物を1種または2種以上組合せて使用することが できる。このような化合物としては、例えばレゾルシ ン、および3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、 3-プロビルレゾルシン、3-プチルレゾルシン、3-t-ブチ ルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾル シン、2,3,4,6-テトラフルオロレゾルシン、2,3,4,6-テ トラブロモレゾルシンなどの置換レゾルシンが挙げられ る。これらのうち特にレゾルシンが好ましい。

【0016】成分(A)共重合ポリカーボネートは、 (化3) (化4) で示される上記した2種の構成単位を 次の割合で有している。すなわち、(化4)で示される 構成単位の量が、(化3)および(化4)の合計量の2 ~90モル%、好ましくは2~40モル%である。(化 4)の量が2モル%より少ないとガラス転移温度(T g)の低下が不十分であるので、流動性の改良効果がみ られない。また、90モル%より多いと従来のポリカー ボネートと同等の優れた物性、例えば機械的強度、耐熱

【0017】成分(A) 共重合ポリカーボネートの重量 平均分子量は、通常10,000~100,000 、好ましくは18,0 00~40,000である。ことでいう重量平均分子量とは、ポ リカーボネート用に補正されたポリスチレンを用いて、 GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)によって測定さ れたものである。(また、メチレンクロリド中、25℃で 測定した固有粘度が、0.35~0.65 d1/g であるものが好 ましい。)成分(A)共重合ポリカーボネートは、公知 のポリカーボネートの製造方法、例えばホスゲンを用い る界面重合法、溶融重合法等によって製造できる。特に 10 溶融重合法は毒性物質であるホスゲンや塩化メチレン等 を用いないので、環境衛生上好ましい。

【0018】溶融重合反応の際の温度、圧力等の条件は 任意であり、公知の慣用の条件を用いることができる。 具体的には、好ましくは80~250 ℃、より好ましくは 1 00~230 ℃、特に好ましくは 120~190 ℃の温度で、好 ましくは0~5時間、より好ましくは0~4時間、特に 好ましくは0~3時間、常圧下で、ジフェノールおよび 上記式(化6)で示される化合物と炭酸ジエステルとを 反応させる。次いで、反応系を減圧にしながら反応温度 20 を高めて、ジフェノールおよび上記式(化6)で示され る化合物と炭酸ジエステルとの反応を行い、最終的には 5mmHa以下、より好ましくは1mmHa以下の減圧下で 240 ~320 ℃の温度で、ジフェノールおよび上記式(化6) で示される化合物と、炭酸ジェステルとの反応を行うの が好ましい。

【0019】上記のような重縮合反応は、連続式で行っ ても良く、バッチ式で行っても良い。また、上記反応を 行う際に使用する反応装置は、槽型であっても、管型で あっても、塔型であっても良い。

【0020】またこの溶融重合法によれば、得られる共 重合ポリカーボネートにおける構造単位(化4)が(化 3) および(化4) の合計の90モル%を超えるような 割合で、すなわちレゾルシンおよび/または置換レゾル シンを、ジフェノール100モルに対して、90モルを 超えるような量で使用しても、他の方法、例えば界面重 合法等に比べて、色相、耐水性、耐熱性の優れた共重合 ポリカーボネートが得られる。

【〇〇21】また、成分(A)共重合ポリカーボネート は、その末端がフェノールであっても十分な耐衝撃強度 40 を有するが、p-t-ブチルフェノール、イソノニルフェノ ール、イソオクチルフェノール、m-またはp-クミルフェ ノール (好ましくはp-クミルフェノール) 、クロマニル 化合物、例えばクロマンのような、よりかさ高い末端基 を導入すると、より低温衝撃性が優れた共重合ポリカー ボネートを得ることができる。

【0022】次に本発明で使用できる(B)無機充填材 としては、特に限定されず、慣用の全ての無機充填材を 挙げることができる。具体的には、ガラス繊維、グラス フレーク、グラスピーズ、ミルドグラス、タルク、クレ 50 ボネート;

ー、マイカ、炭素繊維、ウォラストナイト、チタン酸カ リウムウィスカー、酸化チタンウィスカー、酸化亜鉛ウ ィスカー等が挙げられる。

【0023】成分(B)無機充填材は、成分(A)97 ~40重量部に対して3~60重量部、好ましくは (A) 95~50重量部に対して5~50重量部配合さ れる。成分(B)が3重量部未満では剛性が改善され ず、また60重量部を超えると流動性が損なわれる。 【0024】本発明においてはまた、上記の成分(A) および(B)の合計100重量部に対して0.05~2 0重量部、好ましくは0.1~5重量部ポリオレフィン 系樹脂を添加する。ポリオレフィン系樹脂の量がO. O 5重量部より少ないと耐衝撃性改良効果が少なく、20 重量部より多いと剛性が損なわれる。ポリオレフィン系 樹脂自体は公知であり、例えばポリエチレン、ポリプロ ピレン、ポリイソブチレン、エチレン- プロピレン- ジ エンコポリマー、エチレン- エチルアクリレートコポリ マー、およびこれらのコポリマーおよびターポリマーを 包含する。本発明に用いるのに適当な他のポリオレフィ ンは当業者に明らかであろう。好適なポリオレフィン は、ポリエチレン、エチレン- エチルアクリレートコポ リマーである。このようなポリオレフィンおよびそのコ ポリマーおよびターポリマーは、商業経路で入手でき

【0025】本発明の樹脂組成物は、上記の成分の他に さらに、他の樹脂を含むことができる。そのような他の 樹脂としては、PBT等のポリエステル、ABS樹脂、 AES樹脂、SAN樹脂、ポリスチレン等が挙げられ る。このような樹脂は、成分(A)100重量部に対し 30 て200重量部までの量で使用することができる。

【0026】本発明の樹脂組成物は、また、その物性を 損なわない限りにおいて、その目的に応じて樹脂の混合 時、成形時に、慣用の他の添加剤、例えば顔料、染料、 耐熱剤、酸化劣化防止剤、耐候剤、滑剤、離型剤、可塑 剤、難燃剤、流動性改良剤、帯電防止剤等を添加すると とができる。

【0027】本発明の樹脂組成物を製造するための方法 に特に制限はなく、通常の方法が満足に使用できる。し かしながら一般に溶融混合法が望ましい。少量の溶剤の 使用も可能であるが、一般に必要ない。装置としては特 に押出機、バンバリーミキサー、ローラー、ニーダー等 を例として挙げることができ、これらを回分的または連 続的に運転する。成分の混合順は特に限定されない。

[0028]

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説 明する。なお、実施例においては各成分として以下のも のを用いた。

成分(A)

RS-РС:以下のようにして製造した共重合ポリカー

7

ビスフェノールA(日本ジーイープラスチックス株式会社製)0.22キロモル、レゾルシン0.22キロモル およびジフェニルカーボネート(エニィ社製)0.44キロモルを、第1の槽型撹拌機(容量250リットル)に仕込み、140℃で溶融した。この温度に保持しながら、得られた混合物を、ビスフェノールA換算で毎時0.16キロモルの速度で、第2の槽型撹拌機(容量50リットル)に送液した。第2の槽型撹拌機の温度は180℃に保持した。

【0029】とこに触媒として、テトラメチルアンモニ 10 ウムヒドロキシドを毎時0.04モルおよび水酸化ナトリウムを毎時0.00016モル(1×10°モル/モル-ビスフェノールA)添加し、滞留時間が30分間となるように時間を調整し、撹拌した。

【0030】次に、この反応液を、ビスフェノールA換算で毎時0.16キロモルの速度で、第3の槽型撹拌機(容量50リットル)に送液した。第3の槽型撹拌機の温度は210℃、圧力は200mmHgであった。滞留時間が30分間となるように時間を調整し、フェノールを抽出除去しながら撹拌した。

【0031】次に、との反応液を、ビスフェノールA換算で毎時0.16キロモルの速度で、第4の槽型撹拌機(容量50リットル)に送液した。第4の槽型撹拌機の温度は240℃、圧力は15mmHgであった。滞留時間が30分間となるように時間を調整し、フェノールを抽出*

*除去しながら撹拌した。反応が定常になって得られた反応物の極限粘度[n]は0.15 d1/gであった。【0032】次に、この反応物をギアポンプで昇圧し、ビスフェノールA換算で毎時0.16キロモルの速度で、違心式薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸発機の温度および圧力はそれぞれ、270℃および2mmHgに制御した。反応物を、蒸発機下部よりギアポンプにて、290℃および0.2mmHgに制御された二軸横型撹拌重合槽(L/D=3、撹拌翼回転直径 220mm、内容・積80リットル)に、ビスフェノールA換算で毎時0.16キロモルの速度(約40kg/時間)で送り込み、滞

16キロモルの速度(約40kg/時間)で送り込み、滞留時間30分間にて重合させた。このときの生成物の極限粘度 [n] は0.49d1/gであった。生成物は、次式(化7)および(化8)をモル比50:50で有する共重合ポリカーボネートであった。以下ではこれをRS-PCと略記する。

[0033]

(化7)

[0034]

[化8]

PC:比較のために使用した、ビスフェノールAのポリカーボネート、商標LEXAN (日本ジーイープラスチックス株式会社製)、塩化メチレン中、25℃で測定した固有粘度0.46 d1/q

<u>成分(B)</u>

ガラス繊維: 商標; T505、日本電気硝子株式会社製 炭素繊維: 商標; A9000、旭化成株式会社製

成分(C)

ポリエチレン樹脂:商標:GML 2420、日本ユニカ株式会社製

エチレン- エチルアクリレート樹脂: 商標; NUC 6 570、日本ユニカ株式会社製

実施例1~3および比較例1~6

各成分を表1に示す割合(重量比)で混合し、280 ℃、100 rpm に設定した1軸押出機(65mm)で押出し、ベレットを作成した。とのペレットを、設定温度280℃、金型温度100℃で射出成形して衝撃強度測定用および外観評価用の試験片を作成した。これについて、表面外観を評価し、またアイゾット衝撃強度を測定した。結果

を表1に示す。

【0035】なお、表面外観は、目視による評価と、光 沢度を測定することによって行った。目視による評価基 準は以下の通りである:

××; 無機充填材の浮きがはっきり分かり、表面が白っぽく見える

× ; 無機充填材の浮きがはっきり分かる

△ ; 無機充填材の浮きが少し分かる

〇 ; 無機充填材の浮きがわからず、無機充填材なし

40 のときに近い外観

光沢度は、成形品 (50×50×3 mm角板) の表面の光沢度 を、角度 60°で、デジタル変角光沢計 (UGV-40、スガ試験機株式会社製) を用いて測定した。

【0036】また、アイゾット衝撃強度は、ASTM D256 に従い、1/8 インチバー ノッチ付アイゾット衝撃強度を測定した。

[0037]

【表1】

Copied from 10468575 on 01/24/2006

10

9

表 1

	実施例			比較例					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
成分(重量部)									
RS-PC	90	90	90	-	-	-	-	90	90
PC	-	-	-	90	90	90	90	-	-
ガラス繊維	10	10	-	10	10	10	-	10	-
炭素繊維	_	-	10	_	-	-	10	-	10
ポリエチレン	1.5	-	1.5	-	1.5	-	1.5	-	-
エチレンー	-	1.5	-	-	-	1.5	-	-	-
エチルアクリレート									
表面外観									
目視評価	0	0	0	×	XX	XX	XX	Δ	Δ
光沢度	92	93	90	58	47	48	44	81	76
アイソット衝撃強度									
(kg-cm/cm)	15.0	14.3	13.5	8.0	13.0	13.0	12.8	8.5	8.0
1	1			ı					

[0038]

【発明の効果】本発明のカーボネート系樹脂組成物は、

表面外観が極めて良好に改善されていて、しかも耐衝撃 20

性においても優れている。よって、広い用途において使 用することができ、工業的に有用である。